

NON-CYANIDE DISPLACEMENT SILVER PLATING BATH

Publication number: JP10130855

Publication date: 1998-05-19

Inventor: TAKEUCHI TAKAO; OBATA KEIGO; MASAKI SEIJI;
AOKI KAZUHIRO; NAWAFUNE HIDEMI

Applicant: DAIWA KASEI KENKYUSHO; ISHIHARA CHEMICAL
CO LTD

Classification:

- International: C23C18/44; C23C18/42; C23C18/31; (IPC1-7):
C23C18/44

- European:

Application number: JP19960300946 19961025

Priority number(s): JP19960300946 19961025

Report a data error here

Abstract of JP10130855

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a plating bath in which a dense and uniform silver film can be precipitated on a tin plating film by properly determining the concn. of univalent silver ion and properly selecting acid radicals and complexing agent to stably maintain the silver ion. SOLUTION: This plating bath contains 0.01 to 50g/l univalent silver ion and one or more kinds of acid radicals or complexing agent to stabilize the silver ion in the bath so as to obtain a smooth and dense silver displacement precipitation film. These are ions of nitric or nitrous acid, sulfuric or sulfurous acid and hydrochloric acid, ammonium ion, acetic acid ion, ions of sulfonic acids expressed by formulae I to III, urea, thiourea or thioacetamide expressed by formula IV or derivs. of these, hydantoin compds. expressed by formula V, specified imidosuccinate, imidomaleate or derivs. of these, specified amines or salts, specified thiocarboxylic acid, thiosulfuric acid, benztriazole, benzthiazole, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130855

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl.⁸

C 2 3 C 18/44

識別記号

F I

C 2 3 C 18/44

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平8-300946

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 10月25 日

(71) 出願人 593002540

株式会社大和化成研究所

兵庫県明石市二見町南二見21- 8

(71) 出願人 000197975

石原薬品株式会社

兵庫県神戸市兵庫区西柳原町 5 番26号

(72) 発明者 武内 孝夫

兵庫県明石市二見町南二見21- 8 株式会社

大和化成研究所内

(72) 発明者 小幡 恵吾

兵庫県明石市二見町南二見21- 8 株式会社

大和化成研究所内

(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非シアン置換銀めっき浴

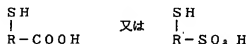
(57) 【要約】

【課題】 非シアン置換銀めっき浴を提供する。

【解決手段】 0.01~50g/lの1価の銀イオン及び該銀イオンを浴中で安定化し、平滑で緻密な銀の置換析出皮膜を得るための酸根及び/又は銀の錯化剤の1種又は2種以上を含むことを特徴とする銀又は銅合金の上に銀の置換皮膜を析出させるための非シアン置換銀めっき浴である。銅-銀系のろう材に対するはんだ付け性、特にその経時特性の良好な銅-銀複層皮膜が得られる。

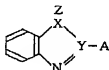
基の水素は、水酸基、アミノ基、塩素で置換されていてよく、また該アルキル基どうしが結合して環を形成してもよい。]で示されるアミン及びそれらの塩、(I)一般式

[化8]



[ここで、Rはアルキレン基($\text{C}_1 \sim \text{C}_9$)を表し、該アルキレン基の水素はアミノ基で置換されていてよく、また該アミノ基を介してアセチル基と結合していてもよい。]で表されるチオカルボン酸又はチオスルホン酸、(J)一般式

[化9]



[ここで、Xは酸素、窒素又は硫黄を表し、Yは炭素又は窒素を表す。ZはXが窒素のときに水素であり、酸素又は硫黄のときには存在しない。Aは水素又はチオールを表し、Yが窒素のときには存在しない。ベンゼン環の水素はメトキシ基又はエトキシで置換されていてよい。]で表されるベンゾトリアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール又はベンゾオキサゾール及びそれらの誘導体。

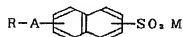
【請求項2】 さらに、置換溶出した錫が沈殿することを防止するための下記(a)～(j)から選ばれた錫の錯化剤の1種又は2種以上を含むことを特徴とする請求項1記載の非シアン置換銀めっき浴:

(a) アルキル基の炭素数が0～3の脂肪酸ジカルボン酸、(b) アルキル基の炭素数が1～2の脂肪酸ヒドロキシモノカルボン酸、(c) アルキル基の炭素数が1～3の脂肪酸ヒドロキシポリカルボン酸(d) 単糖類及びその一部が酸化されたポリヒドロキシカルボン酸並びにそれらの環状エステル化合物、(e) アルキル基の炭素数が1～4の脂肪酸モノ又はジアミノ、モノ又はジカルボン酸、(f) アルキル基の炭素数が2～3の脂肪酸モノメルカプトモノカルボン酸及び脂肪酸モノメルカプトジカルボン酸及び脂肪酸モノメルカプトモノアミノモノカルボン酸、(g) アルキル基の炭素数が2～3の脂肪酸モノスルホモノカルボン酸及び脂肪酸モノスルホジカルボン酸、(h) 下記のアミンカルボン酸: エチレンジアミンテトラ酢酸、イミノジ酢酸、ニトリロトリ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、エチレンジオキシビス(エチ

ルアミン)-N, N, N', N'-テトラ酢酸、グリコールエチレンジアミンテトラ酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミンテトラ酢酸、(i) 縮合リン酸、(j) アルカンの炭素数が1～3のヒドロキシアリカンビスホスホン酸。

【請求項3】 さらに、下記(1)～(13)から選ばれた銀の置換析出抑制剤の1種又は2種以上を含むことを特徴とする請求項1又は2記載の非シアン置換銀めっき浴: (1)一般式

[化10]



[ここで、Rはアルキル基($\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$)を表し、Aは酸素又は単結合を表す。Mは水素又はアルカリ金属を表す。]で表されるナフタレンスルホン酸系界面活性剤、(2)一般式

[化11]



[ここで、A及びBは $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 又は $-\text{C}(\text{H}_2-\text{C}(\text{CH}_3))\text{H}-\text{O}-$ を表し、それらの存在位置は限定されず、m及びnは0～40の整数を表す。ただし、m及びnの和は1から40の範囲内にある。]で表されるポリオキシアルキレン系界面活性剤、(3)一般式

[化12]



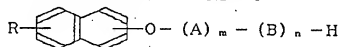
[ここで、A及びBは $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 又は $-\text{C}(\text{H}_2-\text{C}(\text{CH}_3))\text{H}-\text{O}-$ を表し、それらの存在位置は限定されず、m及びnは0～40の整数を表す。ただし、m及びnの和は1から40の範囲内にある。Rは炭素数1～22のアルキル基又は炭素数1～25の脂肪酸でエステル化したソルビタンを表す。Dは $-\text{O}-$ 又は $-\text{COO}-$ を表す。]で表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル(又はエステル)系界面活性剤、(4)一般式

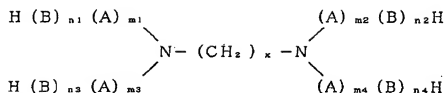
[化13]



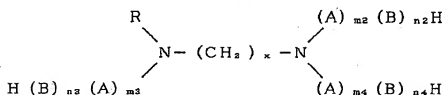
[ここで、A及びBは $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 又は $-\text{C}(\text{H}_2-\text{C}(\text{CH}_3))\text{H}-\text{O}-$ を表し、それらの存在位置は限定されず、m及びnは0～40の整数を表す。ただし、m及びnの和は1から40の範囲内にある。Rはフェニル基又はアルキル基($\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$)で置換したフェニル基を表わす。]で表されるポリオキシアルキレンフェニル(又はアルキルフェニル)エーテル系界面活性剤、(5)一般式

[化14]





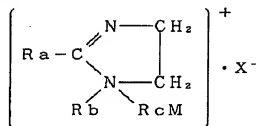
又は



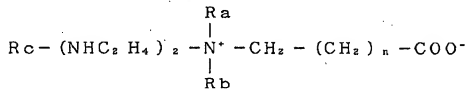
【ここで、A及びBは $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 又は $-\text{C}(\text{H}_2-\text{C}(\text{CH}_3))\text{H}-\text{O}-$ を表し、それらの存在位置は限定されない。 $m_1, m_2, m_3, m_4, n_1, n_2, n_3, n_4$ は整数で、 $m_1+m_2+m_3+m_4=5\sim 70, n_1+n_2+n_3+n_4=5\sim 70$ である。 m_1, m_2, n_1, n_2 はそれぞれ独立に0～6の整数を表す。ただし、 m_1 及び n_1 、さらに m_2 及び n_2 の和は1から6の範囲内にある。 x は2又は3の整数を表す。Rはアルキル基($\text{C}_1\sim\text{C}_{30}$)又はアルケニル基($\text{C}_1\sim\text{C}_{30}$)を表す。】で表されるアルキレンジアミンのアルキレンオキシド付加物系界面活性剤、(11)

一般式

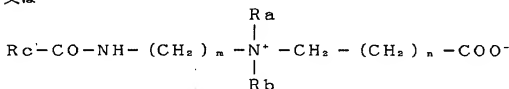
【化20】



又は



又は



【ここで、Raはアルキル基($\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$)を表し、Rbは $(\text{CH}_2)_n$ OH又は $(\text{CH}_2)_n \text{OCH}_2 \text{COO}^-$ を表し、Rcはアルキル基($\text{C}_1\sim\text{C}_4$)、 $(\text{CH}_2)_n \text{COO}^-$ 、 $(\text{CH}_2)_n \text{SO}_3^-$ 、 $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \text{SO}_3^-$ を表し、m及びnは1～4の整数を表す。Mはアルカリ金属を表し、Xはハロゲン、水酸基又はアルカンスルホン酸基($\text{C}_1\sim\text{C}_5$)を表す。Rcがアルキル基の場合には、Mは存在せず、Rcがアルキル基以外の場合には、Mは存在してもしくてもよく、Mが存在しないときにはXも存在しない。】で表されるアルキルイミダゾリニウムベタイン系界面活性剤、(12)一般式

【化21】

【ここで、Raは水素又はメチル基を表し、又は結合が

なくてもよい。Rbは水素又はメチル基若しくはエチル

境・公害問題上望ましいことではない。一方、非シアン浴から銅上に緻密で均一な銀を適切な速度で置換析出させることは、主として浴中の銀イオン及び溶出した銅イオンの安定度の問題から容易なことではなく、報告は見当たらない。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の発明者は、1個の銀イオンを用い、該銀イオンの濃度を適切に測定するとともに、該銀イオンを安定に保つための酸根及び/又は錯化剤を適切に選定し添加することによって、非シアン浴から緻密で均一な銀皮膜をめっき皮膜上に析出させることができることを見出し、さらに、銅-銀系はんだではんだ付けされる際に、該皮膜が銅単独の皮膜よりも優れたはんだ付け性を示し、特にその経時特性が優れていることを見出した。

【0010】さらに、置換溶出した銅が沈殿することを防止するための錯化剤を適切に添加することによって、置換析出銀皮膜に水酸化銅等の不純物粒子が混入することが抑制でき、浴の寿命を長期化できることを見出した。

【0011】さらに、pH緩衝剤を適切に添加することによって、緻密で均一な銀皮膜の析出を制御できること、並びに、銅の酸化防止剤を添加することによって、置換溶出した銅が自然酸化され4個の銅となって沈殿することを抑制し、めっき浴の寿命を延長できることを見出した。

【0012】このようにして得られた銀置換皮膜と下層銅皮膜を組み合わせることによって、得られた皮膜を電気・電子回路部品に適用することによって、銅-銀系はんだと銅-銀系めっき皮膜を組み合わせて利用することを可能にし、よって環境・衛生・公害上問題のある銅-銀はんだを代替することを可能とし、代替はんだ問題を解決するに至った。

【0013】発明の要要

本発明は、1個の銀イオン及び該銀イオンを浴中で安定化し、平滑で緻密な銀の置換析出皮膜を得るための、下記(A)～(J)から選ばれた酸根及び/又は銀の錯化剤の種又は2種以上を含むことを特徴とする銅又は銅合金の上に銀の置換皮膜を析出させるための非シアン置換めっき浴を提供するものである。

【0014】(A) 下記の無機酸イオン：硝酸イオン、亜硝酸イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、重亜硫酸イオン、メタ重亜硫酸イオン、塩素イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオン、臭素イオン、臭素酸イオン、ヨウ素イオン、ヨウ素酸イオン、ホウフ酸イオン、ケイフ酸イオン、スルファミン酸イオン、チオ硫酸イオン、チオシアン酸イオン。

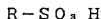
【0015】(B) アンモニウムイオン、過硫酸アンモニウムイオン。

【0016】(C) 酢酸イオン。

【0017】(D) 下記の一般式(i)、(ii)及び/又は(ii)で表されるスルホン酸のイオン。

【0018】(i) 一般式

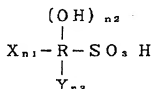
【化23】



【ここで、RはC₁～C₁₂のアルキル基又はC₁～C₃アルケニル基を表し、該Rの水素は、0～3個の範囲で、水酸基、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、カルボキシ基又はスルホン酸基で置換されてよく、そして該Rの任意の位置にあつてよい。】で表わされる脂肪族スルホン酸。

【0019】(ii) 一般式

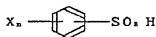
【化24】



【ここで、RはC₁～C₃のアルキル基を表す。Xは塩素及び/又はフッ素のハロゲンを表し、該Rの任意の位置にあつてよく、該Rの水素と置換された該ハロゲンの置換数n₁は1から該Rに配位したすべての水素が飽和置換されたものまでを表し、置換されたハロゲン種は1種又は2種類である。水酸基は該Rの任意の位置にあつてよく、該Rの水素と置換された該水酸基の置換数n₂は0又は1である。Yはスルホン酸基を表し、該Rの任意の位置にあつてよく、Yで表されるスルホン酸基の置換数n₃は0から2の範囲にある。】で表わされるハロゲン化アルカンスルホン酸又はハロゲン化アルカノールスルホン酸。

【0020】(iii) 一般式

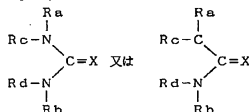
【化25】

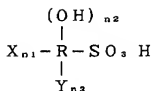


【ここで、Xは水酸基、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アルデヒド基、カルボキシ基、ニトロ基、メルカプト基、スルホン酸基又はアミノ基を表し、或いは2個のXはベンゼン環と一緒にアミノ基を形成し、該基の置換数nは0～3の整数である。】で表される芳香族スルホン酸。

【0021】(E) 一般式

【化26】

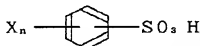




【ここで、Rは $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ のアルキル基を表す。Xは塩素及び/又はフッ素のハロゲンを表し、該Rの任意の位置にあってよく、該Rの水素と置換された該ハロゲンの置換数 n_1 は1から該Rに配位したすべての水素が飽和置換されたものまでを表し、置換されたハロゲン種は1種又は2種類である。水酸基は該Rの任意の位置にあってよく、該Rの水素と置換された該水酸基の置換数 n_2 は0又は1である。Yはスルホン酸基を表し、該Rの任意の位置にあってよく、Yで表されるスルホン酸基の置換数 n_3 は0から2の範囲にある。】で表されるハロゲン化アルカンスルホン酸又はハロゲン化アルカノールスルホン酸。

【0030】(iii) 一般式

【化34】



【ここで、Xは水酸基、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アルデヒド基、カルボキシル基、ニトロ基、メルカプト基、スルホン酸基又はアミノ基を表し、或いは2個のXはベンゼン環と一緒にナフタリン環を形成でき、該基の置換数 n は0～3の整数である。】で表される芳香族スルホン酸。

【0031】銀化合物の使用量は、1価の銀分として0.01～50g/1程度が適当であり、好ましくは0.05～10g/1程度とする。使用量の不足は工業的操業に必要な析出速度を得ることが困難となり、使用量の過剰は目的とする均質、平滑で緻密な置換銀皮膜を得るといふ所期の目的を達成しない。

【0032】本置換めっき浴には、1価の銀イオンを浴中で安定化し、平滑で緻密な銀の置換析出皮膜を得るために、下記(A)～(J)から選ばれた化合物或いはイオンなどを単独又は適宜混合して使用できる。

【0033】(A) 下記の無機酸イオン：硝酸イオン、亜硝酸イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、重亜硫酸イオン、メタ重亜硫酸イオン、塩素イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオン、臭素イオン、臭素酸イオン、ヨウ素イオン、ヨウ素酸イオン、ホウフ酸イオン、ケイフ酸イオン、スルファミン酸イオン、チオ硫酸イオン、チオシアン酸イオン。

【0034】(B) アンモニウムイオン、過硫酸アンモニウムイオン。

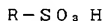
【0035】(C) 酢酸イオン。

【0036】(D) 下記の一般式(i)、(ii)及び/

又は(iii)で表されるスルホン酸のイオン。

【0037】(i) 一般式

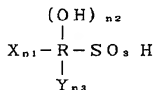
【化35】



【ここで、Rは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキル基又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルケニル基を表し、該Rの水素は、0～3個の範囲で、水酸基、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、カルボキシル基又はスルホン酸基で置換されていく、そして該Rの任意の位置にあってよい。】で表される脂肪族スルホン酸。

【0038】(ii) 一般式

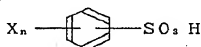
【化36】



【ここで、Rは $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ のアルキル基を表す。Xは塩素及び/又はフッ素のハロゲンを表し、該Rの任意の位置にあってよく、該Rの水素と置換された該ハロゲンの置換数 n_1 は1から該Rに配位したすべての水素が飽和置換されたものまでを表し、置換されたハロゲン種は1種又は2種類である。水酸基は該Rの任意の位置にあってよく、該Rの水素と置換された該水酸基の置換数 n_2 は0又は1である。Yはスルホン酸基を表し、該Rの任意の位置にあってよく、Yで表されるスルホン酸基の置換数 n_3 は0から2の範囲にある。】で表されるハロゲン化アルカンスルホン酸又はハロゲン化アルカノールスルホン酸。

【0039】(iii) 一般式

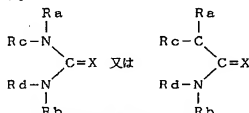
【化37】



【ここで、Xは水酸基、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アルデヒド基、カルボキシル基、ニトロ基、メルカプト基、スルホン酸基又はアミノ基を表し、或いは2個のXはベンゼン環と一緒にナフタリン環を形成でき、該基の置換数 n は0～3の整数である。】で表される芳香族スルホン酸。

【0040】(E) 一般式

【化38】



【ここで、Xは酸素又は硫黄を表し、Ra、Rbはそれ

ン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンN-メチルエタノールアミン、2-アミノ-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、2-クロロエチルアミンモノウムクロライド等が挙げられる。

【0053】一般式(I)で表される例としては、メルカプトコハク酸、3-メルカプトプロピオン酸、メルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、ペニシラミン、3-メルカプトプロパンスルホン酸、アセチルシステイン、システイン等が挙げられる。

【0054】一般式(J)で表される例としては、ベンゾトリアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール等が挙げられる。

【0055】それらの使用量は、酸根或いは錯化剤の種類に応じて適宜選択されるが、浴中の銀分1モルに対して1〜20モル程度が適当であり、好ましくは2〜15モル程度である。使用量の不足は、該銀イオンを浴中に安定に存在させるという所期の目的を達成せず、使用量の過剰は錫皮膜の溶解を促進し過ぎて、均一、平滑で緻密な銀置換皮膜を得るとする所期の目的を達成しない可能性がある。

【0056】本発明に用いるめっき浴には、上述の溶液に、さらに、置換溶出した錫が沈殿することを防止するために、下記(a)〜(j)の中から選ばれた錫の錯化剤を単独又は適宜混合して使用できる。

【0057】(a)アルキル基の炭素数が0〜3の脂肪族ジカルボン酸。

【0058】(b)アルキル基の炭素数が1〜2の脂肪族ヒドロキシモノカルボン酸。

【0059】(c)アルキル基の炭素数が1〜3の脂肪族ヒドロキシポリカルボン酸。

【0060】(d)単糖類及びその一部が酸化されたポリヒドロキシカルボン酸並びにそれらの環状エステル化合物。

【0061】(e)アルキル基の炭素数が1〜4の脂肪族モノ-又はジ-アミノ、モノ-又はジ-カルボン酸。

【0062】(f)アルキル基の炭素数が2〜3の脂肪族モノメルカプトモノカルボン酸及び脂肪族モノメルカプトジカルボン酸及び脂肪族モノメルカプトモノアミノモノカルボン酸。

【0063】(g)アルキル基の炭素数が2〜3の脂肪族モノスルホモノカルボン酸及び脂肪族モノスルボジカルボン酸。

【0064】(h)下記のアミノカルボン酸：エチレンジアミンテトラ酢酸、イミノジ酢酸、ニトリロトリ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントリアミンヘキサ酢酸、エチレンジオキシビス(エチルアミン)-N, N, N', N'-テトラ酢酸、グリコールエチレンジアミンテトラ酢酸、N-ヒドロキシエチルエ

チレンジアミンテトラ酢酸。

【0065】(i)縮合リン酸。

【0066】(j)アルカン族の炭素数が1〜3のヒドロキシルカンビスホスホン酸。

【0067】置換溶出した錫イオンを浴中に安定に保つための錯化剤(a)〜(j)のそれぞれの中で好適なものゝ例示すれば、下記のものが挙げられる。

【0068】(a)脂肪族ジカルボン酸としては、酢酸、マロン酸、コハク酸等が挙げられる。

【0069】(b)脂肪族ヒドロキシモノカルボン酸としては、グリコール酸等が挙げられる。

【0070】(c)脂肪族ヒドロキシポリカルボン酸としては、酒石酸、クエン酸等が挙げられる。

【0071】(d)単糖類及びその一部が酸化されたポリヒドロキシカルボン酸並びにそれらの環状エステル化合物としては、アスコルビン酸、グルコン酸、グルコヘパリン酸、8-グルコラクトン等が挙げられる。

【0072】(e)脂肪族アミノカルボン酸としては、グリシン等が挙げられる。

【0073】(f)脂肪族メルカプトカルボン酸としては、メルカプトコハク酸等が挙げられる。

【0074】(g)脂肪族スルホカルボン酸の例としては、スルホコハク酸等が挙げられる。

【0075】(h)アミノカルボン酸としては、エチレンジアミンテトラ酢酸、イミノジ酢酸、ニトリロトリ酢酸等が挙げられる。

【0076】(i)縮合リン酸としては、ピロリン酸、トリポリリン酸等が挙げられる。

【0077】(j)ヒドロキシルカンビスホスホン酸としては、1-ヒドロキシエタン-1,1-ビスホスホン酸等が挙げられる。

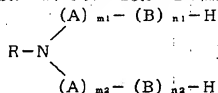
【0078】それらの使用量は、錯化剤の種類めっき浴中に溶出した錫の濃度及びpHに応じて適宜選択され、上下限ともに特に限定されるべきものではないが、錫に対する錯化剤比率の低下とともに沈殿が生成し易くなり、浴が不安定となるため、概ね錫に等しいモル数は必要であり、錯化剤濃度が極端に高い場合には、浴の粘度が高くなるなどの現象が現れるために、概ね錫に対して50倍モル程度に抑えるべきである。従って、銀の錯化剤の使用量は、モル比率で、錫イオンに対して1〜50倍量を添加し、好ましくは2〜30倍量を添加する。

【0079】さらに、本発明においては、銀の置換析出を抑制し、一層平滑で緻密な置換銀皮膜を得るために、該めっき浴にさらに、銀の置換抑制剤として、下記一般式(1)〜(13)の中から選ばれた界面活性剤を単独又は適宜混合して使用できる。

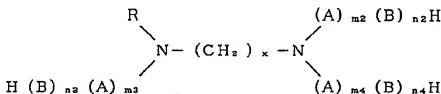
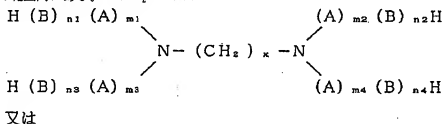
【0080】(1)一般式

【化44】

$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}-$ 又は $-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) \text{H}-$
 $\text{O}-$ を表し、それらの存在位置は限定されない。 $m1$ 、 $m2$ 、 $n1$ 、 $n2$ はそれぞれ独立に0~40の整数を表す。ただし、 $m1$ 及び $n1$ 、さらに $m2$ 及び $n2$ の和は

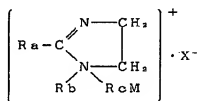


[ここで、Rはアルキル基($\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$)、アルケニル($\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$)又はアシル基($\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$)を表し、A及びBは $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}-$ 又は $-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) \text{H}-\text{O}-$ を表し、それらの存在位置は限定されない。 $m1$ 、 $m2$ 、 $n1$ 、 $n2$ はそれぞれ独立に0~6の整数を表す。ただし、 $m1$ 及び $n1$ 、さらに $m2$ 及び $n2$ の和は1から6の範囲内にある。 $-\text{CH}_2 - \text{CH}$



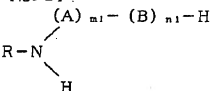
[ここで、A及びBは $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}-$ 又は $-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) \text{H}-\text{O}-$ を表し、それらの存在位置は限定されない。 $m1$ 、 $m2$ 、 $m3$ 、 $m4$ 、 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ 、 $n4$ は整数で、 $m1+m2+m3+m4=5\sim70$ 、 $n1+n2+n3+n4=5\sim70$ である。 $m1$ 、 $m2$ 、 $n1$ 、 $n2$ はそれぞれ独立に0~6の整数を表す。ただし、 $m1$ 及び $n1$ 、さらに $m2$ 及び $n2$ の和は1から6の範囲内にある。 x は2又は3の整数を表す。Rはアルキル基($\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$)又はアルケニル基($\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$)を表す。]で表されるアルキレンジアミンのアルキレンオキシド付加物系界面活性剤。

[0090] (11)一般式
 [化54]



1から40の範囲内にある。Mは水素又はアルカリ金属を示す。]で表されるリン酸エステル系界面活性剤。

[0088] (9)一般式
 [化52]



(CH_3)_n-Oの付加モル数が $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}-$ の付加モル数より多いことはない。]で表されるポリオキシアルキル(又はアルケニル)アミン(又はアミド)系界面活性剤。

[0089] (10)一般式
 [化53]

[ここで、Raはアルキル基($\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$)を表し、Rbは(CH_2)_n。OH又は(CH_2)_n。OCH₂COO⁻を表し、Rcはアルキル基($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$)、(CH_2)_nCOO⁻、(CH_2)_nSO⁻、CH(OH)C H₂SO₃⁻を表し、m及びnは1~4の整数を表す。Mはアルカリ金属を表し、Xはハロゲン、水酸基又はアルカンスルホン酸基($\text{C}_1 \sim \text{C}_6$)を表す。Rcがアルキル基の場合には、Mは存在せず、Rcがアルキル基以外の場合には、Mは存在してもしなくてもよく、Mが存在しないときにはXも存在しない。]で表されるアルキルイミダゾリニウムベタイン系界面活性剤。

[0091] (12)一般式
 [化55]

る。

【0099】前記式(6)で表されるものとして、ニューコール2607(日本乳化剤(株)社製)、ブラウノンDSP-9(青木油脂工業(株)社製)等が挙げられる。

【0100】前記式(7)で表されるものとして、リボナックスNC-100(ライオン)等が挙げられる。

【0101】前記式(8)で表されるものとして、アデカコールPS-440E、アデカコールCS-141E、アデカコールTS-230E(旭電化工業(株)社製)等が挙げられる。

【0102】前記式(9)で表されるものとして、ナイミーンL207、ナイミーンT2-210、ナイミーンS-215(日本油脂(株)社製)、ニューコール420(日本乳化剤(株)社製)、ブラウノンO-205(青木油脂工業(株)社製)等が挙げられる。

【0103】前記式(10)で表されるものとして、テトロニックTR-701、テトロニックTR-702(旭電化工業(株)社製)等が挙げられる。

【0104】前記式(11)で表されるものとして、ソフタゾリンCH、ソフタゾリンNS(川研ファインケミカル(株)社製)、ニッサンアンGLM-R(日本油脂(株)社製)、レボン101-H(三洋化成工業(株)社製)、ニコールAM-103EX(日本乳化剤(株)社製)等が挙げられる。前記式(12)で表されるものとして、アセタミン24(花王(株)社製)等が挙げられる。

【0105】前記式(13)で表されるものとして、ニコールCA2150、ニコールCA101(日光ケミカルズ(株)社製)、テクスノールR-5(日本乳化剤(株)社製)等が挙げられる。

【0106】これら界面活性剤のめっき浴における濃度は、0.01~50g/lで、好適には0.01~30g/lが使用される。使用量の不足は銀の置換析出を抑制し、一層平滑で緻密な置換銀皮膜を得るという前述の効果が期待できず、過剰の添加は、置換析出を抑制し過ぎて析出速度が極端に低下したり、析出を生じないという悪影響を及ぼす可能性がある。

【0107】本発明の置換銀めっき浴のpH範囲は、強酸性~pH13、好ましくは強酸性~11であるので、中性領域で使用する場合には、浴のpH変動を少なくするために、pH緩衝剤を添加することができる。

【0108】pH緩衝剤には、公知のものが使用でき、例えば、リン酸、酢酸、硼酸、酒石酸のそれぞれナトリウム、カリウム及びアンモニウムの塩、さらには多塩基酸の場合には、水素イオンを含む酸性塩などを単独又は適宜混合して使用できる。pH緩衝剤の使用量は、5~50g/l程度が適当であり、好ましくは10~20g/l程度添加される。

【0109】本発明に用いる銅上の置換銀めっき浴で

は、液中に置換溶出して蓄積した2価の銅イオンの自然酸化を抑制するために、銅めっき浴或いは銅合金めっき浴においてしばしば利用されるように、酸化防止剤を添加することができる。

【0110】酸化防止剤には、公知のものが使用でき、例えば、レゾルシノール、ピロカテコール、ハイドロキノン、フロログリシノール、ピロガロール、ヒドラジン、アスコルビン酸などを単独又は適宜混合して使用できる。酸化防止剤の使用量は、0.05~50g/l程度が適当であり、好ましくは0.1~10g/l添加される。

【0111】また、本発明では、電気・電子回路部品に銅めっきや銅-鉛めっきを施すに先立って下地めっきが利用されるように、該銅-銀置換銀めっきの下地めっきとして、電気めっき及び/又は無電解めっきによって銅又はニッケル及びそれらの合金めっきを下地めっきとして施すことができる。

【0112】本発明のめっき浴の各成分濃度は、バレルめっき、ラックめっき、連続めっき等に対応して、前記の範囲内にて任意に選択することができる。

【0113】

【実施例】次に実施例によって、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら数例によって限定されるものではなく、前述した目的に沿って、置換めっき浴の組成及びめっき条件は適宜、任意に変更することができる。

【0114】バフ研磨した銅板を素地として用いた。0.3×2.5×25mmに切断後、定法に従って予備処理として、ベンジン脱脂、電解脱脂、水洗の後、下地としての銅めっきを施した。銅めっきには、硫酸浴あるいはメタンスルホン酸浴を用い、2A/dm²で光沢から半光沢の2~20μmの電気銅めっき皮膜を得た。

【0115】銅めっき皮膜の下層にニッケルめっきを施す場合には、通常の無光沢電気めっき浴を、また無電解皮膜を施す場合には、通常の次亜リン酸塩還元剤とする無電解ニッケル-リン合金めっき浴を用いた。

【0116】得られた銅めっき皮膜を水洗の後、下記の比較例又は/及び実施例の中に記載しためっき浴及びめっき条件にしたがって、置換銀めっきを施した。

【0117】メニスコグラフ法によってはんだ付け性試験を行い、ゼロクロスタイムとはんだ付け性試験後の外観状態から、得られた皮膜を評価した。メニスコグラフ法の測定条件は、銅-銀はんだ(錫96.5%-銀3.5%)、ロジンフラックス、250℃、浸漬時間5秒である。

【0118】比較例1

銅板試料を上述に従って予備処理し、乾燥直後にはんだ付け性試験を行った。はんだ付け性は良好でなかった。

【0119】比較例2

下記のめっき浴から20μmの半光沢銅めっきを施し、大

酢酸ナトリウム	100	g/l
ピロリン酸カリウム	150	g/l
ラウリルナフタレンスルホン酸 ナトリウム	0.05	g/l
pH	4.5	
浴温	25	℃

【0126】実施例5

比較例2と同様に錫めっきを施した後、下記の浴から10分間の置換銀めっきを施し、大気中で150℃-16

時間の熱処理を施した後に、はんだ付け性試験を行った。

硝酸銀（銀として）	1	g/l
タンズルホン酸	50	g/l
グリコール酸	10	g/l
ポリオキシエチレンスチレン化 フェニルエーテル	2	g/l
pH	5	
浴温	60	℃

【0127】実施例6

比較例2と同様に錫めっきを施した後、下記の浴から10分間の置換銀めっきを施し、大気中で150℃-16

時間の熱処理を施した後に、はんだ付け性試験を行った。

塩化銀（銀として）	1	g/l
チオ尿素	5	g/l
クエン酸ナトリウム	100	g/l
ポリオキシエチレン鎖付加ポリオキシ エチレンスチレン化フェニルエーテル リン酸ナトリウム	10	g/l
	5	g/l
pH	4	
浴温	70	℃

【0128】実施例7

比較例3と同様に錫めっきを施した後、下記の浴から5

分間の置換銀めっきを施し、大気中で150℃-16時間の熱処理を施した後に、はんだ付け性試験を行った。

メタンスルホン酸銀（銀として）	95	g/l
硝酸	20	g/l
ジメチルヒダントイン	230	g/l
グリシン	10	g/l
ポリオキシエチレンソルビタン 脂肪酸エステル	0.5	g/l
エチレンジアミンのエチレンオキシド とプロピレンオキシド付加縮合物	0.3	g/l
pH	10	
浴温	70	℃

【0129】実施例8

比較例3と同様に錫めっきを施した後、下記の浴から30分間の置換銀めっきを施し、大気中で150℃-16

時間の熱処理を施した後に、はんだ付け性試験を行った。

ヨウ化銀（銀として）	7	g/l
コハク酸イミド	20	g/l
1-ヒドロキシエタン-1,1-	150	g/l
ビスホスホン酸 ポリエチレンβ-ナフトール エーテル	0.01	g/l
セチルジメチルベンジルアンモニウム塩	0.5	g/l
ハイドロキノン	0.1	g/l

【0134】実施例13

比較例3と同様の条件で2 μ の錫めっきを施した後、実施例4の浴から2分間の置換銀めっきを施すという操作を5回繰り返して、錫-銀の多層皮膜を形成した後、大気中で150℃-16時間の熱処理を施した後に、はんだ付け性試験を行った。

【0135】実施例1～13において非シアン浴を用いて得られた錫-銀2層皮膜及び錫-銀多層皮膜は、全て比較例2、3の錫単独の皮膜よりも良好で、比較例4の

シアン浴を用いて得られた錫-銀二層皮膜と同等のはんだ付け性を示した。上記比較例及び実施例におけるめっき皮膜のはんだ付け性の結果を表1にまとめて示した。

【0136】実施例1～13で得られた錫上の置換銀皮膜を利用した複層皮膜のはんだ付け性はいずれも比較例の銅板や錫単独皮膜よりも経時特性に優れていることを示した。

【0137】

【表1】

表1: はんだ付け性

例 番 号	皮 膜 型 類	はんだ 付 け 性	
		和クロス法	総合評価
比較例1	めっきなし銅板	> 5	D
比較例2	半光沢錫めっき	3.8	C
比較例3	光沢錫めっき	4.0	D
比較例4	半光沢錫めっき+非シアン浴置換銀	2.0	A
実施例1	半光沢錫めっき+非シアン浴置換銀	1.5	A
実施例2	半光沢錫めっき+非シアン浴置換銀	1.4	A
実施例3	半光沢錫めっき+非シアン浴置換銀	3.3	A
実施例4	半光沢錫めっき+非シアン浴置換銀	1.8	A
実施例5	半光沢錫めっき+非シアン浴置換銀	2.2	A
実施例6	半光沢錫めっき+非シアン浴置換銀	3.0	A
実施例7	半光沢錫めっき+非シアン浴置換銀	3.1	A
実施例8	半光沢錫めっき+非シアン浴置換銀	1.4	A
実施例9	半光沢錫めっき+非シアン浴置換銀	1.8	A
実施例10	半光沢錫めっき+非シアン浴置換銀	3.2	A
実施例11	半光沢錫めっき+非シアン浴置換銀	3.2	A
実施例12	半光沢錫めっき+非シアン浴置換銀	1.9	A
実施例13	半光沢錫めっき+非シアン浴置換銀の多層皮膜	1.2	A

【0138】

【発明の効果】本発明に係る錫皮膜上の非シアン銀置換めっき浴は、錫単独皮膜よりもはんだ付け性特にその経時特性に優れ、シアン浴に匹敵する特性を有している。本浴の発明によって、健康・環境に影響のある錫-鉛系

はんだに代わって錫-銀系はんだを使用する際のはんだ付け性皮膜を、シアン浴を利用することなく得ることが可能となり、よって錫-鉛系はんだから錫-銀系はんだへの転換を容易ならしめるものである。